

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
8. DEZEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 728931

KLASSE 22 e GRUPPE 7 02

I 61934 IVd/22 e



Dr. Berthold Bienert in Leverkusen-I. G. Werk
und Dr. Hermann Thielert in Köln-Merheim



sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

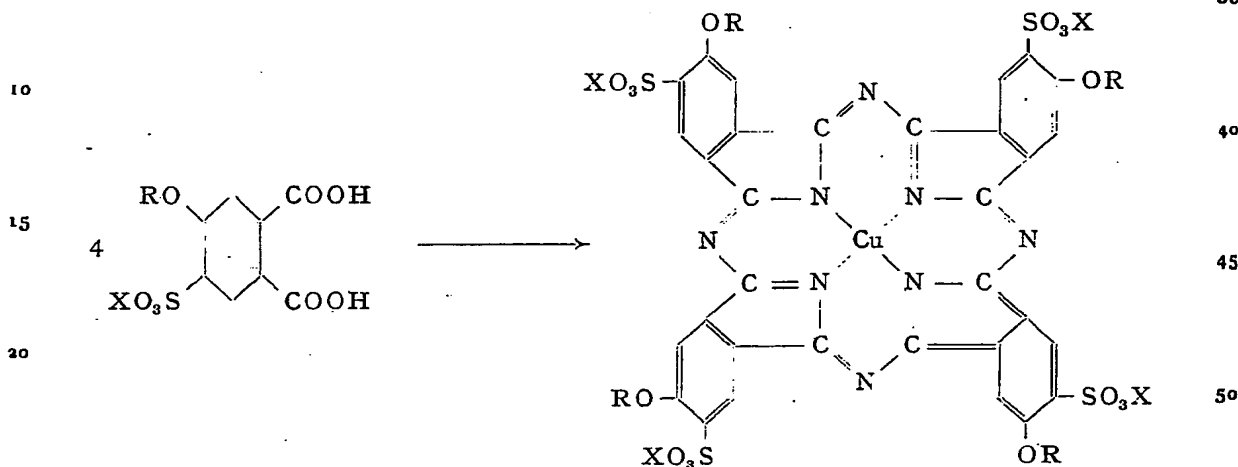
Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Phthalocyaninreihe

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. Juli 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 5. November 1942

Es wurde gefunden, daß man Farbstoffe der
Phthalocyaninreihe von grünem Farbton er-
hält, wenn man 4-Sulfophthalsäuren, welche
in 5-Stellung durch Äthergruppen substituiert
sind, oder solche Derivate der genannten
Sulfosäuren, die durch Einwirkungen von

Ammoniak oder Ammoniak abgebenden Mit-
teln auf die Carboxylgruppen aus diesen Sulfo-
säuren entstehen können, den zur Phthalo-
cyaninbildung führenden üblichen Bedingun-
gen, z. B. gemäß folgendem Reaktionsschema,
unterwirft:



In diesen Formeln bedeutet:

R: z. B. CH_3 , C_2H_5 oder einen anderen
aliphatischen oder aromatischen Rest;

X: H, NH_4 oder ein salzbildendes Metall-
atom.

or 金屬塩??

5

I $\xrightarrow[\text{(SO}_3\text{)}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ II $\xrightarrow[\text{alkal.}]{\text{KMnO}_4}$ III

65

70

Man nimmt nach beendeter Farbstoffbildung die Schmelze in wenig Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und scheidet den Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ab. Zur weiteren Reinigung kann man den Farbstoff in wenig Wasser lösen, mit Soda schwach alkalisch stellen, die Lösung filtrieren und im Filtrat den Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz oder durch Versetzen mit Alkohol abscheiden.

Man erhält einen außerordentlich klaren, in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher im Farbton noch etwas gelbstichiger grün ist als der nach Beispiel 1 erhaltene Farbstoff und gegenüber Baumwolle eine noch bessere Affinität aufweist.

In ähnlicher Weise lassen sich Farbstoffe, welche durch andere Äthergruppen substituiert sind, darstellen.

- 10 Ersetzt man in obigen Beispielen das Kupferchlorid durch andere Metallverbindungen, z. B. Nickelchlorid, Kobaltchlorid usw., so erhält man Farbstoffe, welche an Stelle des Kupfers ein anderes Metallatom als Zentralatom enthalten.

Beispiel 3

Darstellung eines Mischfarbstoffes

- 20 30 Gewichtsteile Harnstoff werden bei 150 bis 160° geschmolzen und unter Rühren allmählich mit 15 Gewichtsteilen des Kalisalzes der 5-Äthoxy-4-sulfophthalsäure, 9,9 Gewichtsteilen 3·6-Dichlorphthalsäureanhydrid und 0,3 Gewichtsteilen Ammoniummolybdat versetzt. Hierauf fügt man ein Gemisch von 3,9 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupferchlorid und 7,5 Gewichtsteilen Harnstoff zu und rührt die Schmelze noch etwa 3 bis 4 Stunden bei 160 bis 165° weiter, wobei man von Zeit zu Zeit insgesamt 22,5 Gewichtsteile Harnstoff zusetzt.

- Man arbeitet gemäß Beispiel 1 oder 2 auf und erhält nach dem Abtrennen eines geringen Teils eines unlöslichen Farbstoffes eine Sulfosäure, welche sich in Wasser mit grüner Farbe löst und deren Farbton gegenüber der in Beispiel 2 beschriebenen Verbindung etwas nach Blau verschoben ist.

Beispiel 4

- Man löst 10 Gewichtsteile 5-Methoxy-4-sulfophthalsäure in wenig Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und dampft auf dem Wasserbade ein. Das erhaltene Ammoniumsalz trägt man unter Rühren bei 155 bis 160° in 15 Gewichtsteile Harnstoff ein, setzt 0,05 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 1,4 Gewichtsteile Kupferchlorid zu und erhitzt anschließend noch 4 Stunden auf 160 bis 165°, wobei man noch allmählich 6,4 Gewichtsteile Harnstoff zusetzt. Man erhält nach dem Aufarbeiten denselben Farbstoff wie nach Beispiel 1.

Beispiel 5

- In eine Schmelze von 7,35 Gewichtsteilen Harnstoff rührt man bei 160 bis 165° 6,58 Gewichtsteile 5-n-butoxy-4-sulfophthalsaures Kalium, 0,14 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 0,785 Gewichtsteile Kupferchlorid ein.

Man erhitzt dann etwa 3 Stunden auf 160

bis 165° und gibt noch allmählich 4,5 Gewichtsteile Harnstoff zu. Man erhält einen in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher Baumwolle in klaren, grünen Tönen färbt. 65

Beispiel 6

Man schmilzt 13,2 Gewichtsteile Harnstoff und trägt bei 160 bis 165° unter Rühren 13,2 Gewichtsteile 5-phenoxy-4-sulfophthalsaures Kalium, 0,26 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 1,6 Gewichtsteile Kupferchlorid ein. 70

Unter zeitweiligem Zusatz von insgesamt 8,2 Gewichtsteilen Harnstoff erhitzt man noch 4 Stunden auf 160 bis 165°. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, setzt Natronlauge bis zur ätzalkalischen Reaktion zu und scheidet den Farbstoff bei 80 bis 90° durch Zugabe von Kochsalz ab. Zur vollständigen Entfernung des Kupfers kann man den Farbstoff nochmals in Wasser lösen und nach Zugabe von Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion bei 80 bis 90° mit Kochsalz ausfällen. Man erhält einen in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher Baumwolle und Wolle in klaren blautichiggrünen Tönen färbt und hervorragend als Lackfarbstoff geeignet ist. 80

Das 5-phenoxy-4-sulfophthalsaure Kalium ist nach bekannten Methoden gemäß folgendem Schema technisch sehr leicht zugänglich: Die bekannte 1,2-Dimethyl-5-brombenzol-4-sulfonsäure (Kaliumsalz) wird mit Phenol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und einer geringen Menge eines Kupfersalzes auf etwa 240° erhitzt, wobei das Brom durch den Phenoxyrest ersetzt wird; anschließend werden die Methylgruppen durch Kaliumpermananganat zu Carboxylgruppen oxydiert. 90 95 100

Beispiel 7

In eine Schmelze von 57 Gewichtsteilen Harnstoff trägt man bei 160 bis 165° 25,8 Gewichtsteile 5-methoxy-4-sulfophthalsaures Kalium und 31,2 Gewichtsteile 4'-sulfodiphenyl-3,4-dicarbonsaures Kalium, 1,32 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und anschließend 8,5 Gewichtsteile Kupferchlorid ein. 105

Man hält die Schmelze noch 4 Stunden auf 165°. Nach dem Erkalten löst man sie in Wasser und salzt nach dem Alkalischemachen mit Natronlauge den Farbstoff durch Zugabe von 20% Kochsalz aus. Anschließend löst man den Farbstoff noch zweimal aus Wasser unter Zugabe von 15% Kochsalz um. Man erhält einen Farbstoff, welcher Baumwolle in grünen Tönen färbt und in seiner Zusammensetzung etwa einer Dimethoxyverbindung entspricht. Einen analogen Mischfarbstoff erhält man, wenn man von 5-Äthoxy-4-sulfophthalsäure ausgeht. 110 115 120

Beispiel 8

20 Gewichtsteile Harnstoff werden geschmolzen und unter Rühren bei 160 bis 165° mit 20 Gewichtsteilen 5-methoxy-4-sulphthalsäurem Kalium, 0,4 Gewichtsteilen Ammoniummolybdat und 3,28 Gewichtsteilen Nickelchlorid versetzt. Man hält die Schmelze noch etwa 2 Stunden auf 160 bis 165°, wobei man noch 3,5 Gewichtsteile Harnstoff zugibt. Bei der Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man einen in Nadeln kristallisierten Farbstoff, welcher etwas blauer und stumpfer gefärbt ist als die entsprechende Kupferverbindung. Mit Hydrosulfit und verdünnter Natronlauge erhält man eine rotstichigblaue Leucoverbindung.

Beispiel 9

Ersetzt man in Beispiel 8 das Nickelchlorid durch 1,8 Gewichtsteile wasserfreies Kobaltchlorid, so entsteht ein kobalthaltiger grünblauer Farbstoff, welcher mit olivebrauner Farbe verküpt.

Beispiel 10

Ersetzt man in Beispiel 8 das Nickelchlorid durch 1,76 Gewichtsteile wasserfreies Eisen-

chlorür, so entsteht ein in verdünnten Alkalien mit gedeckt grüner Farbe lösliches Phthalocyanin, welches unter Bildung einer Anlagerungsverbindung in Pyridinwasser mit rein grüner Farbe löslich ist.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Phthalocyaninreihe aus Sulphthalsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Sulphthalsäuren, welche in 5-Stellung durch Alkyl- bzw. Aryläthergruppen substituiert sind oder solche Verbindungen der genannten Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von Ammoniak oder ammoniakabgebenden Mitteln auf die Carboxylgruppen aus diesen Sulfosäuren entstehen können, gegebenenfalls in Form ihrer Salze, den zur Phthalocyaninbildung geläufigen Bedingungen unterwirft, wobei zur Erzielung von Mischfarbstoffen noch andere zur Phthalocyaninbildung befähigte Verbindungen zugesetzt werden können, und daß man die erhaltlichen Phthalocyaninsulfosäuren gegebenenfalls in ihre schwer löslichen Erdalkalimetallsalze überführt.